

DELPHION

Log On | Web Site | Site Search

My Account

Search: Quick/Number Boolean Advanced Derwent Help

Help

The Delphion Integrated View

Get Now: ☒ PDF | [Mfr's phone...](#) [Tools:](#) [Add to Work File](#) | [Create new Work File](#) | [PDF](#) | [Email this to a friend](#)

View: [INPADOC](#) | [Jump to:](#) [Top](#) | [Go to:](#) [Derwent](#)

Title: JP02212758A2: OXYGEN SENSOR FOR AIR/FUEL RATIO CONTROL WITH PROTECTIVE LAYER PRECIOUS METAL AND MAKING THEREOF

Derwent Title: Oxygen sensor for air-fuel mixt. control -has protective metal oxide layer conly- oxygen storing component Derw

Country: JP Japan
Kind: A (See also: JP02649405B2)

Inventor: KOJIMA TAKAO;
SANNOU MASARU;
SAWADA TOSHIKI;

Assignee: NGK SPARK PLUG CO LTD
News, Profiles, Stocks and More about this company.

Published / Filed: 1990-08-23 / 1989-02-14

Application Number: JP1989000032804

IPC Code: G01N 27/409;

Priority Number: 1989-02-14 JP1989000032804

Abstract: PURPOSE: To enable accurate air/fuel ratio control at any time in an early period or after a period of endurance by a method wherein two protective layers each comprising a heat resistant metal oxide are arranged and precious metal is contained in the protective layer on the side of a measuring electrode while an oxygen occluded material is contained in the protective layer on the side of an exhaust gas.

CONSTITUTION: In an oxygen sensor comprising an element body 1, electrodes 2 and 3 and first and second protective layers 4 and 5, the layer 4 is provided closer to a measuring electrode 3 among those to protect the electrode 3 from an exhaust gas. The layer 4 is built by mixing a heat resistant metal with a precious metal 4a, which works to make an unburned component in the exhaust gas balance as catalyst. The layer 5 on the side exposed to the exhaust gas is built by having an oxygen occluded material 5a contained in the heat resistant metal. This enables the prevention of degrading in a passability of the exhaust gas and in a responsiveness of the sensor delivering an action of occluding of oxygen effectively, thereby accomplishing accurate air/fuel ratio control at any time in an initial period and after the period of endurance.
COPYRIGHT: (C) 1990 JP08Japio

INPADOC
Legal Status: None Get Now: Family Legal Status Report

Family:

PDF	Publication	Pub. Date	Filed	Title
<input checked="" type="checkbox"/>	US5326592	1994-07-05	1992-02-25	Method of producing oxygen sensor for air-fuel ratio control having a
<input checked="" type="checkbox"/>	US5160598	1992-11-03	1990-02-14	Oxygen sensor for air-fuel ratio control having a protective layer incl
<input checked="" type="checkbox"/>	JP02649405B2	1997-09-03	1989-02-14	SANSOKUYOZOBUTSUSHITSUKIKINZOKUGANJUHOGOSOOSI
<input checked="" type="checkbox"/>	JP02212759A2	1990-08-23	1989-02-14	OXYGEN SENSOR AND CONTROLLING AIR/FUEL RATIO WITH I
<input checked="" type="checkbox"/>	JP02212758A2	1990-08-23	1989-02-14	OXYGEN SENSOR FOR AIR/FUEL RATIO CONTROL WITH PROT
<input checked="" type="checkbox"/>	JP02212757A2	1990-08-23	1989-02-14	MATERIAL AND PRECIOUS METAL AND MAKING THEREOF
<input checked="" type="checkbox"/>	JP02212757A2	1990-08-23	1989-02-14	MATERIAL AND MAKING THEREOF

<input checked="" type="checkbox"/>	DE4004172C2	1998-06-04	1990-02-11	Sauerstoffsensor zur Luft-Brennstoffgemisch-Kontrolle mit einer Sch
<input checked="" type="checkbox"/>	DE4004172A1	1990-08-16	1990-02-11	umfasst, und Verfahren zur Herstellung des Sensors
<input checked="" type="checkbox"/>	DE4004172A1	1990-08-16	1990-02-11	Sauerstoffsensor zur Luft-Brennstoffgemisch-Kontrolle mit einer Sch
<input checked="" type="checkbox"/>	DE4004172A1	1990-08-16	1990-02-11	umfasst, und Verfahren zur Herstellung des Sensors

Other Abstract DERABS C90-255235



Subscriptions | Web Seminars | Privacy | Terms & Conditions | Site Map | Contact Us | Help

BEST AVAILABLE COPY

03-0191-T5(4)

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 平2-212758

⑬ Int.Cl.⁵

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 平成2年(1990)8月23日

G 01 N 27/409

7363-2G G 01 N 27/58

B

審査請求 未請求 請求項の数 3 (全 11 頁)

⑮ 発明の名称 酸素吸蔵物質・貴金属含有保護層を備えた空燃比制御用酸素センサ
及びその製法

⑯ 特 願 平1-32604

⑰ 出 願 平1(1989)2月14日

⑱ 発 明 者 小 島 孝 夫 愛知県名古屋市長区高辻町14番18号 日本特殊陶業株式
会社内
⑱ 発 明 者 山 農 勝 愛知県名古屋市長区高辻町14番18号 日本特殊陶業株式
会社内
⑱ 発 明 者 澤 田 俊 樹 愛知県名古屋市長区高辻町14番18号 日本特殊陶業株式
会社内
⑲ 出 願 人 日本特殊陶業株式会社 愛知県名古屋市長区高辻町14番18号
⑳ 代 理 人 弁理士 加藤 朝道

明 細 書

1. 発明の名称

酸素吸蔵物質・貴金属含有保護層を備えた
空燃比制御用酸素センサ及びその製法

2. 特許請求の範囲

(1) センサ素子の排気ガスにさらされる側に、耐熱性金属酸化物からなる第1、第2保護層を備え(第1保護層が電極により近接して位置する)、

第1保護層が貴金属を、第2保護層が酸素吸蔵物質を夫々含有していることを特徴とする空燃比制御用酸素センサ。

(2) センサ素子の排気ガスにさらされる側の処理について、

耐熱性金属酸化物と被覆させた後、貴金属塩溶液に浸漬させる工程、

耐熱性金属酸化物と酸素吸蔵物質とからなるスラリーを塗布する工程、

を含むことを特徴とする空燃比制御用酸素センサの製造方法。

(3) センサ素子の排気ガスにさらされる側の処理について、

耐熱性金属酸化物を被覆させた後、貴金属塩溶液に浸漬させる工程、

耐熱性金属酸化物を被覆させた後、酸素吸蔵物質の金属塩溶液に浸漬させる工程、を含むことを特徴とする空燃比制御用酸素センサの製造方法。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は自動車等の排気ガス浄化システムの三元触媒と組合せて利用される空燃比制御用酸素センサに関する。

〔従来技術及び課題〕

自動車等の排ガス規制がますます強化され、数多くの酸素センサが開発されている。こうした状況下、酸素吸蔵・放出作用を示す酸化セリウム等と触媒とを併用してなる層を備えた酸素センサも提案されている(特開昭61-19155、同62-245148)。

特開平 2-212758(2)

しかし、上記提案に係る酸素センサはいずれも酸化セリウム等と触媒とを混合してコートしてなるので両成分が共に同一層に存在する。そのため、触媒成分の強い影響を受けて酸化セリウム等による酸素の吸蔵・放出作用が過度に高められ、センサとしての制御周波数を減じ、排気ガス浄化システムの三元触媒のウィンドから外れてしまう事がある。

〔課題の解決手段・作用・効果〕

そこで、本発明の空燃比制御用酸素センサはセンサ素子の排気ガスにさらされる側に、耐熱性金属酸化物からなる第1、第2保護層を備え（第1保護層が電極により近接して位置する）、

第1保護層が貴金属を、第2保護層が酸素吸蔵物質を夫々含有していることを特徴とする。

この酸素センサによれば、第1、第2保護層が別々に触媒としての貴金属と酸素吸蔵物質（以下、「OSC」という）を含有している。そのため、貴金属はその触媒作用を、OSCはその酸素吸蔵放出作用を、相互に殆んど影響を及ぼすこと

なく発揮できる。即ち、第1保護層に含有された貴金属は、触媒として排ガス中の未燃成分を平衡状態にするものである。そのため未燃成分による空燃比利串(Δ)のリーン側へのズレを防止して、初期、耐久後において正確な空燃比制御を可能とする。一方、第2保護層に含有されたOSCは、理論値よりリッチA/F時においては酸素吸蔵能力が殆んどなく、リーンA/F時に酸素吸蔵能力が高くなるものである（第13図）。そのため、加速時等の急激な空燃比増加時（リーンA/F時）に一旦酸素を吸蔵し、センサ素子本体には実際の排ガスより少ない酸素を有した排ガスが達し、結果としてセンサによるリーン信号の出力時期を遅らせる。又、エンジンが加速を終了して定常運転に戻った時には、第2保護層は単なる保護層として第1保護層と共に（測定）電極を保護し、しかも第1保護層の貴金属触媒が使用時に飛散してλポイントズレ及び出力低下するのを確実に防止する。

従って、排ガス中の未燃成分によるλポイント

- 3 -

ズレ（リーン側へのズレ）を貴金属によって、又急激な空燃比増加によるλポイントズレ（いわゆるリッチエクスカージョン）を酸素吸蔵物質によって、夫々極力防止し、もって初期・耐久後における加速時・定常運転時のいかなるときにおいても正確な空燃比制御を達成できる。

本発明の酸素センサにおいて、第1保護層は保護層のうち（測定）電極に近接して位置し、直接的に排ガスから（測定）電極を保護する。第1保護層は耐熱性金属酸化物例えばアルミナ、スピネル及びマグネシア、ペリリア、ジルコニア等又はこれらの混合物で構成するとよく、特に MgO ・ Al_2O_3 等のスピネルを主体とするものが好ましい。その気孔率は5~20%、好ましくは7~20%、その厚みは30~200 μm 、好ましくは50~170 μm にするとよい。排ガス通過性に支障を生ずることなく、（測定）電極を確実に保護できる。

第1保護層に含有される貴金属としては、特にPtを主体とするもの例えばPt80vol%以上からなるものが好ましい。未燃成分のうちCO、HC

- 4 -

の酸化反応を促進できる。又、Rh、Pdを主体とすれば、未燃成分のうち NO_x の還元反応を促進できる。その担持量は、第1保護層を構成する耐熱性金属酸化物に対して0.01~5vol%の範囲にするとよい。0.01vol%未満では効果がなく、5vol%を越えると目詰りを生ずるおそれがある。但し、濃い（リッチ）排ガスに晒される条件下では約1vol%であることが好ましい。3vol%を越えると、多量に存在する未燃成分が貴金属触媒に吸着又は反応して保護層にキレが発生するおそれがある。この触媒は、第1保護層全域に均一又は不均一に分散でき、例えば、排ガスの未燃成分が多い素子先端部において貴金属の含有率を大としてもよい。又、触媒の材質を各部で異ならせてもよい。

第2保護層については、第1保護層と同様な耐熱性金属酸化物例えばスピネル、アルミナ等の化学組成論的化合物の他、非化学組成論的化合物例えば TiO_{2-x} （ $x=0.02\sim 0.3$ ）、 NiO 等で構成してもよい。OSCを高分散状態で担持してその

- 5 -

- 6 -

特開平2-212758(3)

酸素吸蔵作用を効率良く発揮でき、しかも耐熱性に優れる。化学量論的化合物と非化学量論的化合物とを併用してなるものでもよい。第2保護層の気孔率(開気孔)は第1保護層のそれよりも1.5倍以上大、例えば8~35%にするとよい。酸素吸蔵作用を有効に発揮しつつ、排ガス通過性及びセンサ応答性の劣化を防止できる。又、同様な見地で、第2保護層の厚みを第1保護層のそれより薄く、例えば10~50 μ m、好ましくは20~35 μ mにするともよい。

第2保護層に含有されるOSCとしては、非化学量論的化合物例えば希土類元素の酸化物が挙げられる。特に酸化セリウム、酸化バナジウムが好ましい。酸素の吸蔵・放出作用が強く、これと同等な作用を他の物質で得るにはその量を多くしたり、厚くする必要があり、従って目詰りし易くなる。

OSCは第2保護層を構成する耐熱性金属酸化物に対して0.2~30wt% (OSCの金属元素換算) 存在される。0.2wt%未満では特に過渡応答

時等で多量の余剰酸素を吸蔵できない。一方、30wt%を超えると定常状態でも吸蔵・放出作用が大きすぎて応答周波数特性がゆるやかになりすぎてしまう。但し、後述のように第2保護層としてのOSC含有層の耐久性を向上させるために第2保護層本体形成後にOSCの金属塩溶液に浸漬させる場合には、その保護層の目詰りを防ぐために0.2~8wt%、好ましくは0.8~3wt%にするともよい。尚、OSC含有量は、第2保護層を設ける前、後の重量差[X]と、OSC含有後の重量増分[Y]から次式の如く求めた。

$$\frac{Y \times (A/M)}{X \times \text{面積比}} \times 100$$

(ここで、A: OSCの金属元素の原子量、M: OSCの分子量、面積比: OSCの金属塩溶液に浸漬又はOSCのスラリーを塗布した部分の面積/第2保護層の全表面積)

OSCは第2保護層の全表面積の1/2以上に含有させるとよい。1/2未満ではOSC存在部以外を通過して測定電極に達する排気ガスが多くな

- 7 -

り、その部分での出力変動が支配的になる。好ましくは7/10以上である。

本発明の酸素センサは、更に、例えば次のような構成を許容する。

(a) センサ素子近傍にヒータを備えてもよい。低溫時においても、第1保護層の貴金属による触媒作用、及び第2保護層のOSCによる酸素吸蔵・放出作用を安定に発揮できる。

(b) 第2保護層を被覆して、第3保護層を更に備えてもよい。耐久性をより向上させ、より一層長期に亘って貴金属及びOSCの上記作用を安定に発揮できる。

(c) 素子本体と第1保護層との間、又第1保護層と第2保護層との間に複数の球状突起部を介在させてもよい。保護層のハクリを防止して、耐久性を高め得る。

(d) 保護層にIIa族成分特にCa、Mgの非酸化物例えばCaCO₃、CaCl₂、Mg(N₂O₃)₂を含有させてもよい。オイル中のSiによる被毒を防止できる。

- 8 -

次に、本発明の空燃比制御用酸素センサの製造方法は、センサ素子の排気ガスにさらされる側の処理について、

耐熱性金属酸化物を被覆させた後、貴金属塩溶液に浸漬させる工程、

耐熱性金属酸化物を酸素吸蔵物質とからなるスラリーを塗布する工程、或は耐熱性金属酸化物を被覆させた後、酸素吸蔵物質の金属塩溶液に浸漬させる工程、

を含むことを特徴とする。

この製法によれば、貴金属を含有する第1保護層を形成した後、OSCを含有する第2保護層を形成できるので、貴金属とOSCとを別個独立の保護層内に含有させることができる。従って、前述の酸素センサ即ち、センサ使用時において触媒とOSCとが殆んど相互作用を及ぼすことなく貴金属の触媒作用及びOSCの酸素吸蔵作用を発揮できる酸素センサを量産性良く製造できる。

第1保護層の形成としては、その材料の溶液又は粉末を刷毛塗布、浸漬、噴霧等の後焼成する

- 9 -

- 379 -

- 10 -

特開平 2-212758(4)

等種々の方法が挙げられるが、溶射、特にプラズマ溶射が好ましい。溶射粉末同志の固着強度が強くなり、その条件を適宜変更することにより、任意の気孔率、気孔径とすることができる。また、センサ素子の本体材料（例えば ZrO_2 固体電解質、 TiO_2 、 CoO 半導体など）からなる生シートに貴金属ペーストにて電極を印刷後、 Al_2O_3 等の第1保護層材料を更に印刷し、これらを同時焼成してもよい。

第1保護層への触媒担持は、貴金属塩溶液中にて浸漬処理し、その乾燥後、焼成して行なうとよい。その溶液の濃度は触媒が十分に分散し、含浸的に目詰りを起こさないようにする見地で決定するとよい。例えば、触媒が、Ptの場合、Ptが充分分散した溶液としては、 H_2PtCl_6 溶液があり、そのPt濃度を0.01~5g/lにするとよい。Pt濃度が0.01g/l未満では触媒作用が不充分となり、5g/lを越えると第1保護層の孔が目詰りし、センサ応答性が悪くなる。浸漬処理は減圧又は加圧しながら行なうとよい。貴金属

含有塩溶液が第1保護層の奥深くまで浸漬し、従って貴金属触媒を第1保護層内に均一に分散できる。焼成温度は400~700℃にするとよい。

尚、耐熱性金属酸化物及び貴金属を配合してなるスラリーを用い、これを素子本体に塗布することによって第1保護層を形成することも可能である。但し、かかる方法の場合、貴金属の触媒機能を有効に発揮できず耐久性に乏しくなり、又高価な貴金属について無駄が多くなる。

第2保護層の形成は、第1保護層の形成と同様に行なうとよい。例えばスピネル ($MgO \cdot Al_2O_3$) をプラズマ溶射したり、又 Al_2O_3 、 TiO_2 の微細粉末を刷毛塗布した後焼成する等によって行なうとよい。特に、この微細粉末の粒径は1 μm 以下にするとよい。これによって形成される第2保護層本体が微細開気孔となり、この第2保護層に担持されるOSCの酸素吸蔵・放出作用をより効果的に発揮できる。又使用時において排ガスが進入してきた際、酸形成成分としてのSi、C等をこの第2保護層において確実に捕

- 11 -

捉できることにもなる。次いでOSCの金属塩溶液に浸漬させた後、乾燥、焼成するとよい。第2保護層を第1保護層上に強固に付着形成させた後、その第2保護層（多孔質）内にOSCの金属塩溶液を含浸させることにより、OSCを高分散担持できると共に、使用時における飛散を防止できる。従って、OSCの前記作用を長期間安定に持続できる。

OSCの金属塩としては、硝酸塩、酢酸塩が挙げられる。Ce塩の場合、例えば硝酸セリウムにするとよい。pHは5以下にするとよい。OSCの金属塩溶液が第2保護層内に深く入り込みOSCの付着強度を強くできる上、非常に分散性が高い。より好ましくはpH3以下とするとよい。保護層内に入り込み易い為、この保護層内の非ガスの流通路に確実にCeを分散できる。浸漬は300mmHg以下、好ましくは200mmHg以下の真空ないしは減圧下又は加圧下で行なうとよい。金属塩の可溶性を高め、かつ第2保護層内に深く効率良く高分散させることができる。300mmHgを越えると、

- 13 -

- 12 -

浸漬処理時間又は回収を多く必要とし、保護層内部よりもむしろ表面部に多く付着し、保護層が目詰りするおそれがある。浸漬は室温以上、より好ましくは20℃以上で行なうとよい。

浸漬処理にあたり、予め第2保護層は溶射等によって形成されている。従って、OSCの金属塩溶液は第1保護層へは殆んど含浸しない。又、保護層の浸漬はセンサ検知部を下方へ位置させて行なうが、この場合保護層のうち下端より95%の部位までを浸漬させるようにするとよい。95%を超えると導通部分となるべき素子内部にOSCの金属塩溶液が付着してその使用時における導通性を阻害するおそれがある。尚、金属塩溶液に耐熱性金属酸化物例えばアルミナ、スピネルを含有させて、これに第2保護層を浸漬してもよい。但し、この場合には第2保護層ひいては測定電極に対する接合強度が弱く耐用性が低下するおそれがある。

又、含浸により担持されるOSC量は、耐熱性金属酸化物に対して0.2~8wt%（OSCの金属

- 14 -

特開平 2-212758(5)

元素換算)が良い。より好ましくは0.8~3 vol%がよい。上限は保護層の目詰りを防ぎ、又センサ使用時の保護層のキレを防ぐためである。下限未満ではOSCの効果若干悪くなる。

浸液処理によるOSC金属塩溶液の含浸後、300℃~850℃の温度にて酸化雰囲気中にて熱処理するとよい。OSC金属塩を熱分解させると共に水分を揮発させOSCに変更できる。300℃未満ではかかる作用が不充分あり、一方850℃を越えると測定電極等にO₂が吸着したりする事もある他、OSCに一時的に酸素の吸蔵が多くなり、使用時にこの酸素の放出が困難になるおそれがある。好ましくは800℃以下である。又、還元雰囲気中にてこの熱処理を行なうと、例えば硝酸塩の場合毒性のNOが発生するので、取扱いが煩雑となる。

第2保護層の形成は、又、保護層本体材料及びOSCを配合してなるスラリーで第1保護層を被覆し、その後焼成することによって行なってもよい。保護層本体の形成とOSCの担持とを同時に

行なうことによって、より強固にOSCを担持させ、使用時における飛散を防止して長期安定に酸素吸蔵・放出作用を発揮させ得る。又、スラリーとすることによって、形成時に結合剤等が飛散し、所望の気孔率及び気孔径を容易に得ることができる。スラリーは通常の如く結合剤、溶剤等を配合して得られる。被覆方法としては刷毛塗布、浸漬、噴霧等いずれであってもよい。又、保護層材料とOSCとの配合は、保護層材料粉末にOSCの金属塩溶液を含浸させることにより行なうとよい。均質に配合させ得る。保護層材料としては、金属酸化物の他、熱分解によって金属酸化物を形成し得る化合物例えば水酸化物又は塩などであってもよい。その粉末粒径は2μ以下にする。焼結性が向上し固着強度が高められ、従って使用時において第2保護層が剥離し難くなる。好ましくは0.8~1.5μである。熱処理温度は酸化性雰囲気中で800~900℃で行なうとよい。

本発明は、種々のタイプの空燃比制御用酸素セ

— 15 —

ンサ、即ち理論空燃比制御、稀薄空燃比制御、全域空燃比制御(ポンプ素子を併設したもの)、固体電解質型(ZrO₂)、半導体型(TiO₂, CoO)等の酸素センサとして広く適用できる。

(実施例)

実施例A

以下の工程により第1~3図に示すようなU字管型酸素センサ(試料A1~13、比較試料I~III)を得た。尚、各試料についての具体的組成を第1表に示す。

工程1:

純度99%以上のZrO₂に純度99.9%のY₂O₃を5mol%添加し、混合した後、1300℃で2時間煅焼する。

工程2:

水を加えボールミル中にて湿式にて粒子の80%が2.5μ以下の粒径になるまで粉砕する。

工程3:

水溶性バインダを添加し、スプレードライにて平均粒径10μmの球状の造粒粒子を得る。

— 16 —

工程4:

工程3にて得た粉末をラバープレスし所望の管状(U字管状)に成形し乾燥後、砥石にて所定の形状に研削する。

工程5:

外面上に、工程3で得た造粒粒子に水溶性バインダ繊維素グリコール酸ナトリウム及び溶剤を添加した泥漿を付着させる。

工程6:

乾燥後、1500℃×2Hrsにて焼成する。検出部に対応する部分について、軸方向長25mm、外径約5mmφ、内径約3mmφとした。

工程7:

無電解メッキにより、外面にPt測定電極層を厚さ0.9μmに折着させ、その後1000℃で焼付する。

工程8:

MgO・Al₂O₃(スピネル)の粉末にてプラズマ溶射して厚さ約150μmの保護層を形成する。

— 17 —

—381—

— 18 —

特開平 2-212758(6)

工程 9 :

工程 7 と同様にして、内面に Pt 基準電極層を形成した。

工程 10 :

第 1 保護層を第 10 図に示すように Pt 0.05 g / 1 g / 1 g の H_2 Pt Cl₆ 溶液及び / 又は Rh 0.05 g / 1 g の Rh Cl₃ · x H₂O 溶液に浸し、50 ~ 100 mm Hg の圧力下で約 5 分放置して、第 1 保護層中に貴金属塩を含浸させた。この含浸操作を複数回繰返した。その後、600℃大気中にて処理して、第 1 保護層中に貴金属を担持させた。

工程 11 :

硝酸セリウムに水を加え、平均粒径 0.5 μm の Al₂O₃ 粉末又は平均粒径 0.3 μm の TiO₂ 粉末を混合し、噴霧器又はドブ付けにて第 1 保護層上に塗布し、600℃大気中にて処理した (第 2 保護層)。試料 No. 4, 5 については、溶射によって 20 μm のスピネル層を再度形成した後、第 10 図に示すように硝酸セリウム溶液中に

浸して、含浸させた。その後、600℃大気中にて処理して、第 2 保護層中に酸化セリウムを担持させた。

工程 12 :

素子 1 をハウジング 7 内に挿入した後、加締めリング 8 及び滑石等の充填材 9 を挿入して、素子 B をハウジング 7 内に固定する。

工程 13 :

電極部 2, 3 に端子を介してリードを接続する。

工程 14 :

素子 B 先端部を覆って保護管 10 を配置し、ハウジング 7 先端と保護管 10 後端とを溶接する。

工程 15 :

外筒を被せて酸素センサを得る。

実施例 B

以下の工程により第 6 (a) 図、5 (b) 図に示すような板状型酸素センサ (試料 No. 14, 15, 比較試料 IV) を得た。

- 19 -

工程 1 :

$ZrO_2 + Y_2O_3$ 5 モル % を主成分とするシートを厚み 0.8 mm にドクターブレード法にて成形した。

工程 2 :

スクリーン印刷法により Pt を主成分とし、有機バインダと溶剤を加えたペーストにて電極を 20 μm 厚両面に印刷した。

工程 3 :

該電極を被覆する様に Al₂O₃ を主成分とし、有機バインダと溶剤とを加え更に多孔質にする為デンプン等を少量加えたペーストにて厚み 30 μm コーティングした (第 1 保護層としての多孔質 Al₂O₃ 層の形成)。

工程 4 :

工程 1 と同様の組成、厚みを有するシート上に Al₂O₃ を主成分とし有機バインダと溶剤とを加えたペーストを厚み 30 μm に両面にコーティングした。

工程 5 :

- 20 -

工程 2 と同様のペーストにて 20 μm ヒータパターンを印刷した。

工程 6 :

更に工程 4 と同様に Al₂O₃ コーティングした (ただしヒータパターン上の面ののみ)。

工程 7 :

工程 1 と同様の組成、厚みを有するシートをコの字状に切断してスペーサ用シートとする。第 11 図に示す如く、このスペーサ用シートを工程 1 ~ 3 で得た電極の印刷されたグリーンシートと工程 4 ~ 6 で得たヒータパターンを内在する対向部用グリーンシートとの間に配置させ、熱圧着した。

工程 8 :

400℃で 24 Hrs 樹脂抜きした後 1500℃× 4 Hrs の焼成を行なった。

工程 9 :

実施例 A の工程 10 と同様な貴金属塩溶液に浸し、第 1 保護層中に貴金属塩を含浸させた。その後、600℃大気中にて処理して第 1 保護層に

- 21 -

- 22 -

特開平2-212758(7)

貴金属を担持させた。

工程10(第2保護層の被着) :

実施例Aの工程11と同様に、溶射によって20 μ mのスピンル層を形成した。

工程11:

硝酸セリウム溶液に浸した。その後600℃で大気中にて処理した。

工程12:

こうして得られた素子の両側に、第12図に示すように、一対の支持体をガラスシールによって取付けた。

工程13(センサへの組付) :

実施例Aの工程12~15と同じ。

第1~5、10~12図において、Aは酸素センサ、Bは酸素センサ素子、Cは一対の電極を有するポンプ素子、1は素子本体(酸素イオン伝導性固体電解質体又は半導体)、2は基準電極、3は測定電極、4は第1保護層、4aは貴金属、5は第2保護層、5aはOSC、6はヒータ、7はハウジング、8は加締めリング、9は充填材、10は

保護管を夫々表わす。

〔試験〕

こうして得られた各試料について、下記のような試験を行った。

(イ) 各試料を実車のエンジンに取付け、A/Fを徐々に変化させてセンサ出力を計測した。その結果を第7図に示す。

(ロ) 各試料を実車のエンジンに取付け、空燃比をA/F12とA/F16とに2Hz周期で変動させて、センサの出力波形を調べた。その結果を第8図に示す。

(ハ) 各試料をプロパンバーナ装置に取付け、そのバーナを燃焼させ、雰囲気気を第9図の如く一時的に $\lambda=0.98$ から1.1に切替えてリーン側へ移動させ、その時のセンサの出力状況を調べた。

(以下余白)

- 23 -

表

試料No.	第1保護層 金属 酸化物	貴金属 (wt%)	第2保護層 金属 酸化物	OSC (wt%)	備考
1	Al ₂ O ₃	Pt	Al ₂ O ₃	CeO ₂	請求項1、2
2	↑	↑	↑	↑	↑
3	↑	Pt+Rh	↑	↑	↑
4	↑	Pt	Al ₂ O ₃	↑	請求項1、3
5	↑	↑	↑	↑	↑
6	↑	↑	Al ₂ O ₃	↑	請求項1、2
7	↑	↑	↑	↑	↑
8	↑	↑	↑	↑	↑
9	↑	↑	↑	↑	↑
10	↑	↑	Al ₂ O ₃	↑	請求項1、3
11	↑	↑	↑	↑	↑
12	↑	↑	TiO ₂	↑	請求項1、2
13	↑	Pt+Rh	↑	↑	↑
14	Al ₂ O ₃	Pt	Al ₂ O ₃	↑	請求項1、3
15	↑	↑	↑	↑	↑
比較I	Al ₂ O ₃	—	—	—	—
比較II	↑	—	—	CeO ₂ (+Pt)	—
比較III	↑	Pt	—	—	—
比較IV	↑	—	Al ₂ O ₃	CeO ₂	15

1) この量は貴金属/金属酸化物の値(尚、試料No.3、13において、貴金属中Pt:80~90wt%, Rh:10~20%)

2) この量はOSC/金属酸化物であってOSC金属元素(Ce)換算値

3) スピンル: MgO・Al₂O₃

4) 特開昭62-245148の開示実施例に従って製造した酸素センサ

- 25 -

- 24 -

試験(イ)において、第7図から明らかなように、比較試料I(スピンルの第1保護層からなるもの)、及び比較試料IV(第1保護層に貴金属を担持させているもの)は $\lambda=1$ 付近において非常に緩やかに起電力が低下する出力特性を示す。従って、 $\lambda=1$ の検知特性が極めて悪い。これに対して、実施例試料No.1~15、及び比較試料II、IIIは $\lambda=1$ 近傍において急激に低下する出力特性を示す。従って、 $\lambda=1$ の検知特性に優れる。

試験(ロ)において、第8図から明らかなように、比較試料I(スピンルの第1保護層からなるもの)は、応答周波数Hzは高いが、立上りが早く立下りが遅い非対称の応答カーブを描く。従って、この非対称性をコンピュータで補正する必要がある。又、比較試料IIは(特開昭62-245148の開示実施例に従って製造した酸素センサであって、CeO₂及びPtからなる第2保護層を備えたもの)は、応答カーブは対称性があるが、応答周波数Hzがあまりに低い。従って、エンジン系へのフィードバック回数(雰囲気気の修正回数)が減じ

—383—

- 26 -

特開平 2-212758(8)

るため、制御の幅が広がってしまい、三元触媒の能力を超えて排ガス濃度が全体に濃くなってしまふおそれがある。これに対して、実施例試料Ⅲ 1~15及び比較試料Ⅲ、Ⅳは応答カーブが対称性を示し、しかも応答周波数が高くかつ振幅も広い。従って、応答性に優れる。

試験例において、第9図から明らかなように、比較試料Ⅰ（既述）、比較試料Ⅲ（Pt触媒を担持した第1保護層のみを備えた酸素センサ）は、 A/F が略理論値（ $\lambda = 0.98$ ）から一時的にリーン側（ $\lambda = 1.1$ ）に移行した場合、 A/F が略理論値（ $\lambda = 0.98$ ）に復帰しても、応答遅れにより A/F 曲線についてリッチ側へ大きく逸脱する減少（リッチエクスカーション）を生ずる。これに対して、実施例試料Ⅲ 1~15及び比較試料Ⅱ、ⅣはOSCの存在によって空気量増加時に一旦酸素を貯蔵させることにより、リーン信号を出力する時期を遅らせ、結果としてリーン信号を出力している期間を短縮する。従って、上記リッチエクスカーション現象を生ずることなく、空気増量終了

後に A/F は速やかに理論値近傍に復帰する。

従って、実施例試料Ⅲ 1~15はいずれも定常運転状態において優れた $\lambda = 1$ 検知特性及び十分な応答性を示す。そのため、特に排気系のガス流速が速い空燃比制御系において極めて有用である。加えて、加速時等の急激な空気増量時においても、 λ ポイントズレを生ずることなく、正確な空燃比制御が可能である。かくて、排気浄化システムの三元触媒のウィンドから外れることなく、有害物質の浄化特性を高く維持できる。

4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明に係るU字型酸素センサの一例を示す半断面図、

第2、3図は第1図のⅡ、Ⅲ拡大断面の模式図であって、第2図は請求項1、2の一例に係るもの、第3図は請求項1、3の一例に係るもの、

第4図は本発明に係る半導体型酸素センサの一例を示す図であって、第4(a)図はその平面図（但し保護層は省略）、第4(b)図はその断面図、

— 27 —

第5図は本発明に係る全域空燃比制御用酸素センサ（ポンプ素子を併設したもの）の一例を示す断面図、

第6図は本発明に係る板状型酸素センサの一例を示す図であって、第6(a)図はその斜視図、第6(b)図はその断面図、

第7図は試験例の結果を示すグラフであって、空気過剰率(λ)とセンサ出力との関係を示したものの、

第8図は試験例の結果を示すグラフであって、時間とセンサ出力との関係を示したものの、

第9図は試験例の結果を示すグラフであって、時間とセンサ出力との関係を示したものの、

第10図は実施例Aの工程10又は実施例Bの工程9を説明するための断面図、

第11図は実施例Bの工程7を説明するための分解斜視図、

第12図は同じく工程12を説明するための断面図、そして、

第13図はOSCの酸素吸蔵量と λ との関係を示

— 29 —

— 28 —

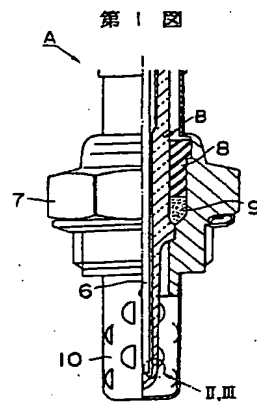
したグラフ、

を夫々表わす。

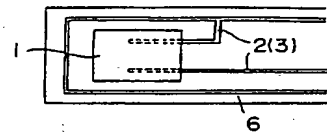
- | | |
|------------------|-------------|
| A … 酸素センサ | B … 酸素センサ素子 |
| 1 … 素子本体 | 3 … 測定電極 |
| 4 … 第1保護層 | 4a … 貴金属 |
| 5 … 第2保護層 | |
| 5a … 酸素吸蔵物質（OSC） | |

出願人 日本特殊陶業株式会社
代理人 弁理士 加藤 朝 道

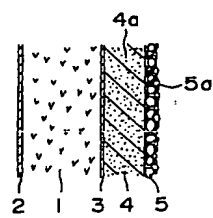
特開平 2-212758(9)



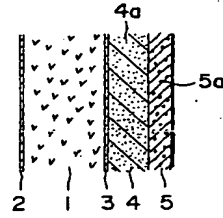
第 4(a) 図



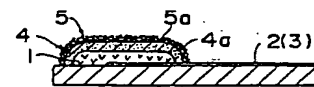
第 2 図



第 3 図

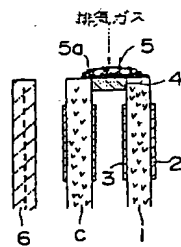


第 4(b) 図

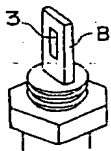


特開平 2-212758(10)

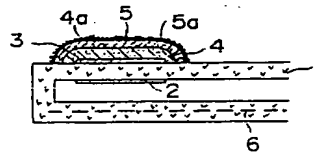
第 5 図



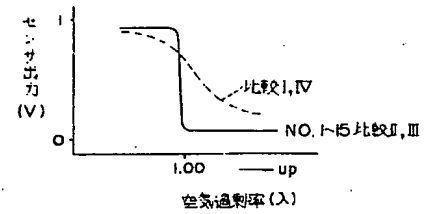
第 6(a) 図



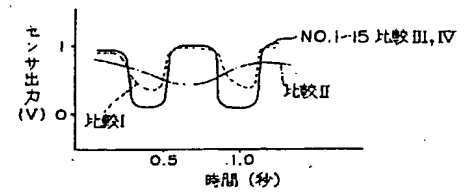
第 6(b) 図



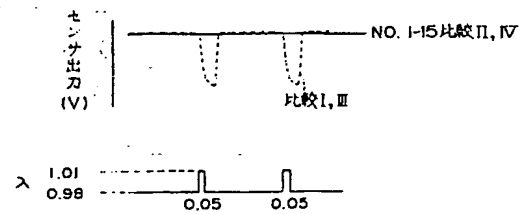
第 7 図



第 8 図

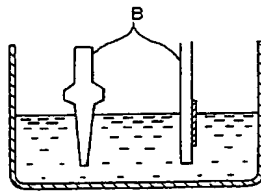


第 9 図

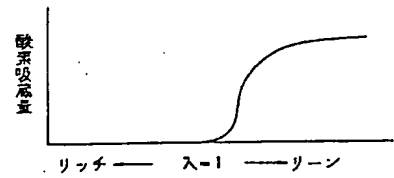


特開平 2-212758(11)

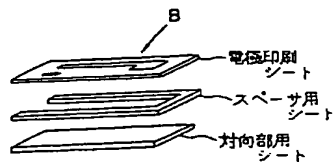
第 10 図



第 13 図



第 11 図



第 12 図

